

대한민국특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

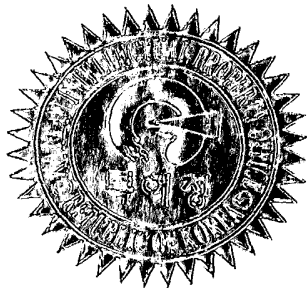
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0041244
Application Number

출원년월일 : 2002년 07월 15일
Date of Application JUL 15, 2002

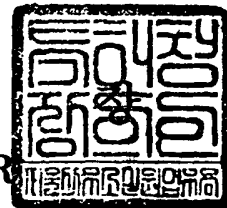
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 04 월 23 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0006
【제출일자】	2002.07.15
【국제특허분류】	G03G
【발명의 명칭】	이층구조 정대전형 유기감광체
【발명의 영문명칭】	Double-layered positive type organic photoreceptor
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-009556-9
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-002816-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이남정
【성명의 영문표기】	LEE, Nam Jeong
【주민등록번호】	701125-1408715
【우편번호】	135-270
【주소】	서울특별시 강남구 도곡동 965 중명하니빌아파트 101호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	주혜리
【성명의 영문표기】	J00, Hae Ree
【주민등록번호】	781218-2063511

【우편번호】	157-012
【주소】	서울특별시 강서구 화곡2동 859-16호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	요코다 사부로
【성명의 영문표기】	YOKOTA,Saburo
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 963-2 진흥아파트 554-1202
【국적】	JP
【발명자】	
【성명의 국문표기】	연경열
【성명의 영문표기】	YON,Kyung YoI
【주민등록번호】	630324-1042129
【우편번호】	463-050
【주소】	경기도 성남시 분당구 서현동 291 효자촌 동아아파트 207동 501호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이환구
【성명의 영문표기】	LEE,Hwan Koo
【주민등록번호】	670923-1056925
【우편번호】	440-040
【주소】	경기도 수원시 장안구 신흥동 147-2
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김범준
【성명의 영문표기】	KIM,Beom Jun
【주민등록번호】	700502-1019313
【우편번호】	463-773
【주소】	경기도 성남시 분당구 서현동(시범단지) 우성아파트 212동 202호
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

이영필 (인) 대리인

이해영 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 1 면 1,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 9 항 397,000 원

【합계】 427,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명의 목적은, 전도성지지체의 아노다이징처리 또는 별도의 접착층의 도입 등이 없더라도 전도성지지체에 대한 우수한 접착력을 보이는 전하수송층을 포함하는 이층구조 정대전형 유기감광체를 제공하는 데 있다.

또한, 본 발명의 다른 목적은, 습식토너에 포함되어 있는 탄화수소계 용매에 대한 내성이 우수한 전하수송층을 포함하는 이층구조 정대전형 유기감광체를 제공하는 데 있다.

이를 위하여 본 발명에서는, 전도성 지지체; 상기 전도성지지체 표면에 형성되며, 정공을 수송할 수 있는 전하수송물질, 폴리카보네이트계 제 1 결합제수지 및 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합제수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 전하수송층; 및 상기 전하수송층 표면에 형성된 전하발생층을 포함하는 전자사진용 이층구조 정대전형 유기감광체를 제공한다.

【색인어】

유기감광체

【명세서】

【발명의 명칭】

이층구조 정대전형 유기감광체{Double-layered positive type organic photoreceptor}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 전자사진용 유기감광체에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이층구조 정대전형 유기감광체(double-layered positive type organic photoreceptor)에 관한 것이다.
- <2> 전자사진 프로세스에서 사용되는 이층구조 정대전형 유기감광체의 기본적인 구성은 전도성지지체 위에 접착층 또는 전하저지층(charge blocking layer), 전하수송층(CTL, charge transport layer), 전하발생층(CGL, charge generation layer)이 코팅된 형태이다. 전하발생층의 두께가 얇아서 야기되는 토너, 클리닝블레이드와의 마찰에 의해 쉽게 마모되는 단점을 보완하기 위해 전하발생층 위에 오버코트층(OCL, overcoat layer)을 선택적으로 더 도입하기도 한다.
- <3> 이층구조 정대전형 유기감광체를 이용한 전자사진 프로세스는 다음과 같이 이루어진다. 즉, 유기감광체의 표면을 양전하로 대전시킨 후 레이저 빔을 조사하면 전하발생층에서 양,음전하가 발생한다. 이때, 감광체에 걸려있는 전기장에 의해 양전하(정공)는 전하수송층으로 주입된 후 전도성지지체로 이동하고, 표면전하를 중화시키기 위하여 음전

하(전자)는 표면층으로 이동한다. 그리하여 노광된 부분의 표면전위가 달라져 잠상이 형성되며, 이 잠상영역에 현상제가 현상된다.

- <4> 이층구조 정대전형 유기감광체는 한개의 층에서 일련의 전기적 성질을 모두 만족시켜야 하는 일층형 유기감광체에 비해 각 층의 역할이 분리되어 있기 때문에 대전전위, 노광전위 각각의 전기적 성질을 설계하기 용이하며, 특히 얇게 코팅된 상태로 안정하게 전기장을 걸어줄 수 있기 때문에 같은 전기장의 세기에서도 많은 전하량을 보유하게 되어 다량의 토너를 현상할 수 있는 장점이 있다.
- <5> 이러한 유기감광체에 있어서, 전도성지지체위에 코팅되는 전하수송층의 구성물질로서는 일반적으로 전하수송물질과 폴리카보네이트계 결합제수지가 사용되고 있다.
- <6> 그러나 폴리카보네이트의 경우에는 전도성지지체와의 접착력이 약하여 전자사진 프로세스시 토너, 롤러 및 클리닝블레이드와의 마찰에 의해 감광층 자체가 쉽게 벗겨지는 단점이 있다. 더욱이 이러한 유기감광체를 습식현상법에 적용할 경우에는, 습식현상제에 포함되어 있는 탄화수소계 용매의 침투로 인해 상기 결합제수지의 접착력이 더욱 약해진다.
- <7> 이를 극복하기 위해 아노다이징(anodizing)처리를 한 전도성지지체를 사용하거나 별도의 접착층 또는 전하저지층을 전도성지지체 위에 코팅하여 접착력을 향상시키고 전도성지지체로부터의 전하주입을 방지하는 방법이 널리 사용되고 있다.
- <8> 그러나, 전자의 경우 아노다이징 처리공정이 더 추가되어 유기감광체의 가격이 상승한다는 문제점이 있고, 후자의 경우에는 코팅공정이 하나 더 추가되어 유기

감광체의 가격이 높아질 뿐만아니라 상기 접착층 위에 전하수송층을 코팅할 때 전하수송층 코팅액의 용매에 접착층 구성물질이 용해되어 코팅된 전하수송층에 혼합되어 건조되거나, 반복적인 코팅시 전하수송층 코팅액을 오염시키는 단점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

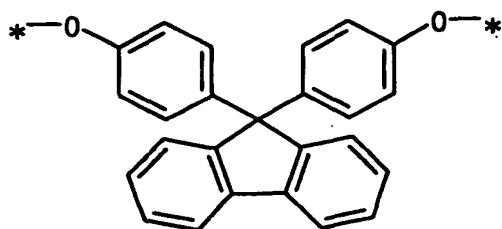
- <9> 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 전도성지지체의 아노다이징처리 또는 별도의 접착층의 도입 등이 없더라도 전도성지지체에 대한 우수한 접착력을 보이는 전하수송층을 포함하는 이층구조 정대전형 유기감광체를 제공하는 데 있다.
- <10> 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 습식토너에 포함되어 있는 탄화수소계 용매에 대한 내성이 우수한 전하수송층을 포함하는 이층구조 정대전형 유기감광체를 제공하는 데 있다.
- <11> 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 상기의 유기 감광체 및 습식 토너를 이용한 전자사진적 화상 형성 방법을 제공하는 데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <12> 상기의 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명에서는,
- <13> 전도성 지지체;
- <14> 상기 전도성지지체 표면에 형성되며, 정공을 수송할 수 있는 전하수송물질, 폴리카보네이트계 제 1 결합제수지 및 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합제수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 전하수송층; 및

<15> 상기 전하수송층 표면에 형성된 전하발생층을 포함하는 전자사진용 이층구조 정대전형 유기감광체를 제공한다.

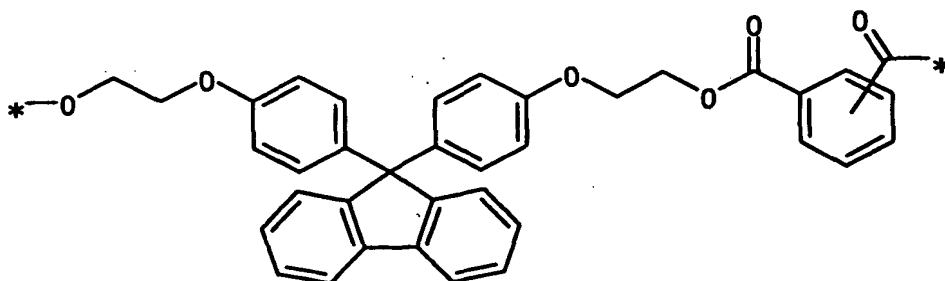
<16> 【화학식 1】



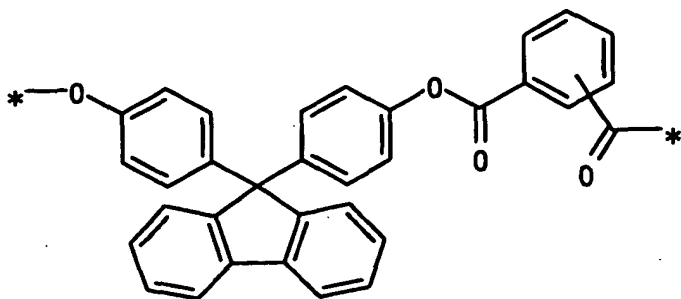
<17> 상기 화학식 1에서, 방향환상의 수소원자는 비치환되거나 또는 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기 및 탄소수 5 내지 8의 사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 그룹으로 치환될 수 있다.

<18> 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합제수지는, 화학식 2, 3 및 4로 표시되는 반복단위의 2종 이상을 포함하는 공중합체이다.

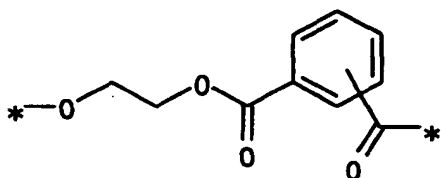
<19> 【화학식 2】



<20> 【화학식 3】

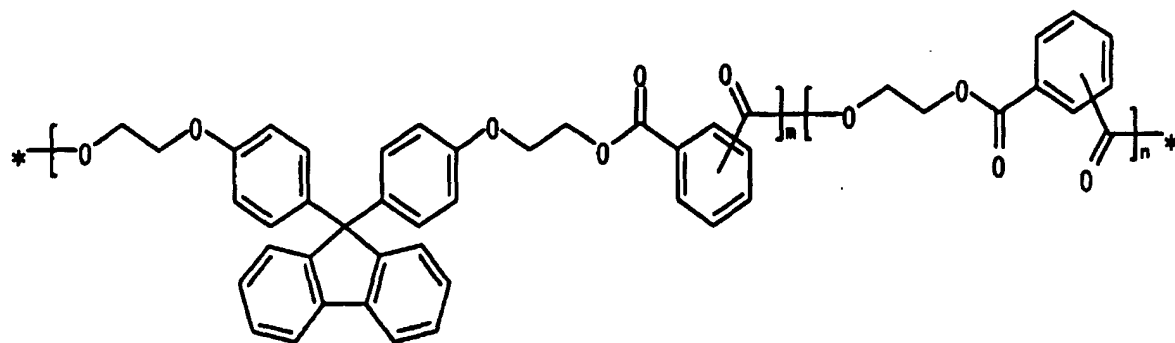


<21> 【화학식 4】



<22> 더욱 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합계수지는, 화학식 5로 표시되는 화합물이다.

<23> 【화학식 5】



<24> 화학식 5에서 m과 n은 서로에 관계없이 10 내지 1000의 정수이다.

<25> 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합계수지는, 20,000 내지 200,000 범위의 평균분자량을 갖는 것이 바람직하다.

- <26> 그리고, 상기 전하수송층의 제 1 및 제 2 결합제수지의 총합량 중 제 2 결합제수지의 함량은 1 내지 30 중량%인 것이 바람직하다.
- <27> 또한, 상기 정공을 수송할 수 있는 전하수송물질은 히드라존계 물질인 것이 바람직하다.
- <28> 경우에 따라서, 상기 유기감광체는 상기 전하발생층 표면에 부착되는 오버코트층을 더 포함할 수 있다.
- <29> 이때, 상기 오버코트층은 폴리아미노에테르, 폴리우레탄, 실세스퀴옥산 등으로 이루어질 수 있다.
- <30> 본 발명에서는 또한, 습식현상제 및 전자사진용 유기감광체를 직접적으로 접촉시키는 전자사진적 화상 형성 방법에 있어서, 상기 유기감광체는 앞에서 언급된 본 발명에 따른 유기감광체인 것을 특징으로 하는 전자사진적인 화상 형성 방법을 제공한다.
- <31> 이때, 상기 습식현상제는 지방족 탄화수소계 용매를 포함하는 것이 바람직하다.
- <32> 이하에서는 본 발명의 기술적 구성을 보다 상세하게 설명한다.
- <33> 본 발명의 이층구조 정대전형 유기감광체는, 전도성지지체 위에 전하수송층이 코팅되고, 상기 전하수송층 위에 전하발생층이 코팅된 형태를 갖는다. 즉, 전하발생층과 전하수송층이 별개의 층으로 분리되어 있고, 전하수송층이 전도성지지체 표면에 직접 코팅된다. 또한, 본 발명에서는 상기 전하수송층은 정공을 수송할 수 있는 전하수송물질; 폴리카보네이트계 제 1 결합제수지; 및 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합제수지를 포함한다.

- <34> 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합제수지는 금속성 표면에 대한 부착력이 강하고 습식현상제에 포함된 탄화수소계 용매에 대한 내용해성이 강하다. 상기 제 2 결합제수지의 용매에 대한 내용해성은, 폴리에스테르 수지의 주쇄와 거의 수직인 면에 위치하는 비페닐플루오렌 골격의 입체 장애에 의해서, 고분자 사슬간의 해리에너지가 증대되어, 탄화수소계 용매의 침투가 효과적으로 방지되기 때문인 것으로 보인다.
- <35> 따라서, 전하수송층의 결합제수지로서 폴리카보네이트계 제 1 결합제수지 외에 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합제수지를 추가적으로 사용함으로써, 전도성지지체에 대한 전하수송층의 부착력이 강화되고 전하수송층 자체의 기계적 강도가 증가될 뿐만아니라 습식현상제에 포함된 탄화수소계 용매에 의하여 전하수송층이 침식되는 것을 방지할 수 있게 된다.
- <36> 그리하여, 본 발명의 유기감광체에서는, 전하수송층의 전도성지지체에 대한 부착력이 강하므로, 전도성지지체 표면의 아노다이징 처리가 불필요하며, 또한 전도성지지체와 전하수송층 사이에 별도의 접착층을 사용할 필요가 없다. 이러한 장점은 유기감광체의 제조 공정을 단순화시키고 그에 따라 유기감광체 제조 비용의 감소를 가져온다.
- <37> 더우기, 본 발명의 유기감광체는, 상기와 같은 장점을 유지하면서도, 전하발생층과 전하수송층이 분리된 이중층 구성을 채택함으로써 대전전위, 노광전위 각각의 전기적 성질을 설계하는 것을 용이하게 하였고, 특히 얇게 코팅된 상태로 안정하게 전기장을 인가할 수 있기 때문에 같은 전기장의 강도에서도 많은 전하량을 보유하게 되어 다량의 현상제를 현상할 수 있다는 장점을 동시에 갖는다. 특히, 입자크기가 작으면서도 보유전하량이 큰 습식토너의 현상에 유리하다.

- <38> 결국, 이중층 방식, 전하수송층의 전도성지지체 표면에 대한 직접 부착, 상기 제 2 결합제의 사용이라는 본 발명의 가장 특징적인 구성은 앞에서 설명한 모든 장점이 동시에 구현될 수 있도록 한다.
- <39> 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합제수지는, 화학식 2, 3 및 4로 표시되는 반복단위의 2종 이상을 포함하는 공중합체인 것이 바람직하다.
- <40> 상기 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합제수지로서, 바람직한 예를 들면, 화학식 5로 표시되는 화합물이 사용될 수 있다.
- <41> 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합제수지는, 20,000 내지 200,000 범위의 평균분자량을 갖는 것이 바람직하다. 상기 제 2 결합제 수지가 20,000 미만의 평균분자량을 갖는 경우에는 지방족 탄화수소 용매에 대한 내용해성이 약해질 수 있다는 문제점이 있으며, 200,000 초과인 평균분자량을 갖는 경우에는 폴리카보네이트계 결합제와의 상용성이 나빠져서 균일한 코팅막 형성이 어려워지고 전기적 특성이 나빠진다는 문제점이 발생할 가능성이 있다.
- <42> 그리고, 상기 전하수송층의 제 1 및 제 2 결합제수지의 총합량 중 제 2 결합제수지의 함량은 1 내지 30 중량%인 것이 바람직하다. 상기 함량이 1 중량% 미만인 경우에는 전도성지지체와 전하수송층 간의 접착력이 약해지는 문제점이 있으며, 30 중량% 초과인 경우에는 전자전도성이 커져서 대전시 암감도가 증가하고 반복적인 전자사진 프로세스시 대전전위가 급격하게 감소하는 문제점이 발생할 가능성이 있다.

- <43> 이때, 전하수송층을 구성하는 제 1 및 제 2 결합제수지의 총합량은 전하수송물질 100 중량부를 기준으로 65 내지 150 중량부인 것이 바람직하다.
- <44> 본 발명에 따른 유기감광체에서, 전자사진적인 화상 형성 과정은 다음과 같이 이루어진다. 유기감광체의 표면을 양전하로 대전시킨 후 레이저 빔을 조사하면 전하발생층에서 양,음전하가 발생한다. 이때, 감광체에 걸려있는 전기장에 의해 양전하(정공)는 전하수송층으로 주입된 후 전도성지지체로 이동하고, 표면전하를 중화시키기 위하여 음전하(전자)는 표면층으로 이동한다. 그리하여 노광된 부분의 표면전위가 달라져 잠상이 형성되며, 이 잠상영역에 현상제가 현상되게 된다.
- <45> 따라서, 본 발명에서는 전하수송물질로서, 예를 들면, 피렌계, 카바졸계, 히드라존계, 옥사졸계, 옥사디아졸계, 피라졸린계, 아릴아민계, 아릴메탄계, 벤지딘계, 티아졸계, 스티릴계 등의 합질소환상 화합물이나 축합다환식 화합물 또는 이들의 혼합물, 또는 이들의 치환기를 주쇄 혹은 측쇄에 갖는 고분자 화합물이나 폴리실란계 화합물과 같은 정공 수송 물질이 사용된다. 그러나 정공을 수송할 수 있는 물질이라면 모두 사용가능하며, 반드시 상기 열거된 화합물에 한정되지는 않는다.
- <46> 전자사진식 화상 형성 과정에서 유기감광체는 토너, 롤러 또는 클리닝블레이드와 마찰하게 된다. 그러므로 감광체의 내마모성을 더욱 증가시킬 필요가 있으며, 습식현상제에 적용될 경우에는 탄화수소계 용매에 대한 감광체의 내용해성을 더욱 증가시킬 필요가 있다. 그리하여, 본 발명에 따른 유기감광체는 상기 전하발생층 표면에 부착되는 오버코트층을 더 포함할 수 있다.
- <47> 상기 오버코트층은, 예를 들면, 폴리아미노에테르, 폴리우레탄 또는 실세스퀴옥산 등과 같은 물질로 구성될 수 있으나, 반드시 이에 한정되지는 않는다.

- <48> 기타, 전도성지지체, 전하발생층에 사용되는 재료 및 전하수송층의 제 1 결합제로 사용되는 폴리카보네이트계 물질은 유기감광체 제조에 통상적으로 사용되는 모든 물질이 사용가능하다.
- <49> 본 발명에서는 또한, 습식현상제 및 전자사진용 유기감광체를 직접적으로 접촉시키는 전자사진적 화상 형성 방법에 있어서, 상기 유기감광체는 앞에서 설명된 본 발명에 따른 유기감광체인 것을 특징으로 하는 전자사진적인 화상 형성 방법을 제공한다. 앞에서 언급된 바와 같이, 본 발명의 유기감광체는 이중층 구성을 채택함으로써 감광층이 얇게 코팅된 상태에서도 감광체에 안정하게 전기장을 인가할 수 있기 때문에, 입자크기가 작으면서도 보유전하량이 큰 습식토너를 현상하기에 충분한 전하량을 보유할 수 있다.
- <50> 이때, 화상 형성 과정은 다음과 같다. 즉, 본 발명에 따른 유기 감광체의 표면을 정전기적으로 균일하게 대전시킨 다음, 대전된 표면을 화상 패턴대로 광을 조사/노광하여 유기 감광체의 표면에 정전기적 잠상을 형성한다. 이어서, 정전기적 잠상이 형성된 유기 감광체 표면을 습식현상제와 직접적으로 접촉하여 현상시켜 임시 화상을 형성한 다음, 종이 또는 전사체와 같은 수용체 표면으로 전사하는 과정을 거치게 된다.
- <51> 상기 액체 현상제는, 용매에 착색제, 대전제어제(charge control agent) 등을 분산시켜 제조된다. 상기 용매로는 지방족 탄화수소(n-펜탄, 헥산, 헵탄 등), 지환족 탄화수소(사이클로펜탄, 사이클로헥산 등), 방향족 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 크실렌 등), 할로젠화된 탄화수소 용매(염소화된 알칸, 불소화된 알칸, 클로로플루오로카본 등), 실리콘 오일류 및 이들 혼합물을 들 수 있다.
- <52> 그 중에서도 용매는 지방족 탄화수소계 용매 특히, 상품명 이소파르 G(Isopar G), 이소파르 H, 이소파르 K, 이소파르 L, 이소파르 M, 이소파르 V(Exxon Corporation), 노

르파르(Norpar) 12, 노르파르 13 및 노르파르 15(Exxon Corporation)와 같은 분지형 파라핀 용매 혼합물인 것이 바람직하다. 그리고 용매의 함량은 착색제 1 중량부를 기준으로 하여 5 내지 100 중량부인 것이 바람직하다.

<53> 상기 착색제는 당해 기술 분야에서 공지된 착색제라면 모두 다 유용하며, 염료, 스테인(stain), 안료와 같은 물질을 포함한다. 이와 같은 착색제의 비제한적인 예로서, 프탈로시아닌 블루(C.I. Pigment Blue), 모노아릴리드 옐로우(monoarylide yellow), 디아릴리드 옐로우, 아릴아미드 옐로우, 아조 레드, 퀴나크리돈(quinacridone) 마젠타, 미분화된 카본과 같은 블랙안료 등이 있다.

<54> 본 발명의 유기감광체에서는, 전하수송층의 탄화수소계 용매에 대한 내용해성 강화, 전하수송층의 전도성지지체에 대한 강한 부착력으로 인하여, 전하수송층, 전하발생층으로 구성된 감광층이 습식현상제에 직접적으로 노출되더라도 상기 감광층 전체가 습식현상제의 용매의 침식으로부터 보호되는 효과를 얻을 수 있다. 또한, 이러한 효과는 오버코트층을 포함하는 본 발명의 다른 구현예에서 더욱 강화된다.

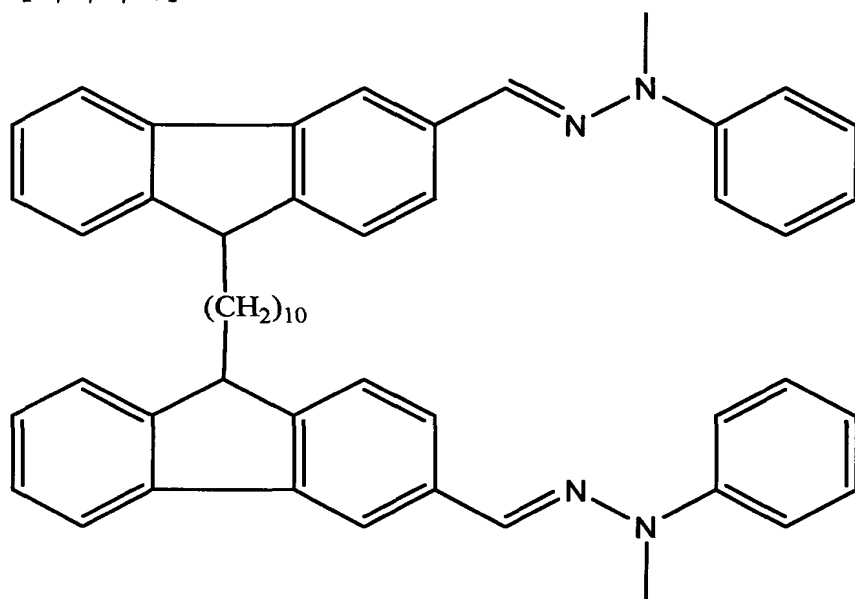
<55> 실시예

<56> 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여, 본 발명에 따른 이층구조 정대전형 유기감광체의 제조과정을 상세히 설명하고, 본 발명에 따른 이층구조 정대전형 유기감광체의 효과를 확인한다. 그러나 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<57> 실시예 1

<58> 히드라존계 전하수송물질인 HCTM1(화학식 6 참조, 대한민국 삼성전자주식회사의 제품) 2g, 폴리카보네이트 PCZ200(일본 Mitsubishi Chemical사의 제품) 1.9g 및 비페닐플루오렌기를 함유한 폴리에스테르 공중합체 O-PET4-50(일본 Kanebo사 제품) 0.1g을 테트라히드로퓨란(THF) 16g에 용해시킨 후, 평균기공크기 $1\mu\text{m}$ 의 여과지를 통하여 여과시킴으로써 전하수송층 코팅액을 제조하였다.

<59> 【화학식 6】



<60> 링코팅장치를 사용하여 전도성지지체인 알루미늄 드럼표면에 전하수송층 코팅액을 300 mm/min의 속도로 코팅하고, 100 °C에서 15분 동안 건조하였다. 이때, 얻어진 전하수송층의 두께는 약 $8\mu\text{m}$ 이었다.

<61> 폴리비닐부티랄 BX-1(일본 Sekisui사 제품)을 에탄올 17.2 g에 용해시킨 후, 이 용액에 전하발생물질인 TiOPc(titanyloxy phthalocyanine; H.W.Sands사 제품) 1.96 g을 넣어 혼합한다. 아트리터 형태의 밀링장치에 이 혼합액을 넣고, 1 시간 동안 밀링한다. 밀

링된 분산액 4.29 g에 부틸아세테이트 10.1 g과 에탄올 0.63 g을 넣어 희석한 후, 평균 기공크기 5 μ m의 여과지를 통하여 여과시킴으로써 전하발생층 코팅액을 제조하였다.

<62> 이렇게 제조된 전하발생층 코팅액을, 알루미늄 드럼 표면에 이미 코팅되어 있는 전하수송층위에, 링코팅장치를 사용하여 200 mm/min의 속도로 코팅한 후, 110℃에서 10분 동안 건조하였다. 이때 얻어진 전하발생층의 두께는 약 0.3 μ m이었다.

<63> 결국, 전하수송층의 제 1 및 제 2 결합제수지의 총합량 중 제 2 결합제수지의 함량이 5 중량%인 이중층 정대전형 유기감광체를 얻었다.

<64> 실시예 2

<65> 전하수송층 코팅액을 제조함에 있어, HCTM1 2g, PCZ200 1.8g 및 O-PET4-50 0.2g을 포함한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐, 전하수송층의 제 1 및 제 2 결합제수지의 총합량 중 제 2 결합제수지의 함량이 10 중량%인 이중층 정대전형 유기감광체를 얻었다.

<66> 실시예 3

<67> 전하수송층 코팅액을 제조함에 있어, HCTM1 2g, PCZ200 1.5g 및 O-PET4-50 0.5g을 포함한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐, 전하수송층의 제 1 및 제 2 결합제수지의 총합량 중 제 2 결합제수지의 함량이 25 중량%인 이중층 정대전형 유기감광체를 얻었다.

<68> 비교예 1

<69> 전하수송층 코팅액을 제조함에 있어, HCTM1 2g, PCZ200 2.0g을 포함하고,
O-PET4-50은 포함하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐, 전하수송층에
제 2 결합제수지가 포함되지 않은 이중층 정대전형 유기감광체를 얻었다.

<70> 비교예 2

<71> 전하수송층 코팅액을 제조함에 있어, HCTM1 2g, PCZ200 1.8g 및 비페닐플루오렌기를
포함하지 않는 공중합폴리에스터 VITEL2200(미국 Bostik사 제품) 0.2g을 포함하고,
비페닐플루오렌기를 함유한 폴리에스테르 공중합체는 포함시키지 않은 것을 제외하고는
실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 이중층 정대전형 유기감광체를 얻었다.

<72> 평가방법

<73> (1) 전기적 특성

<74> PDT2000(QEA사)을 이용하여, 유기감광체에 대한 대전전위와 노광전위를, 대전-노광
-제전 사이클을 200회 반복하면서 각각 측정하였다. 이때, 대전시의 인가 전압은 8 kV
이었고, 노광시의 에너지는 $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 이었다.

<75> (2) 유기감광층의 접착력

<76> 180도 박리 테스터기를 이용하여 유기감광체의 감광층의 접착력을 측정하였다.

<77> 평가결과

<78> 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2에 대한 평가결과를 표 1에 나타내었다.

<79> 【표 1】

평가항목	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2
대전전위(V)	454 → 447*	447 → 438	449 → 428	439 → 430	438 → 431
노광전위(V)	64 → 58	60 → 56	57 → 52	55 → 59	95 → 103
접착력	양호	양호	양호	벗겨짐	양호

- <80> * : 대전-노광-제전 사이클 : (1회째) → (200회째)
- <81> 비페닐플루오렌기를 함유한 폴리에스테르 공중합체 O-PET4-50가 전하수송층에 포함된 유기감광체는, 표 1에 나타나 있는 실시예 1 내지 3의 결과에서 알 수 있듯이, 대전 전위가 다소 감소하고 노광전위도 감소하는 경향을 보이고 있다.
- <82> 폴리에스테르 공중합체가 전하수송층에 포함되지 않은 유기감광체는, 표 1의 비교예 1의 결과에서 알 수 있듯이, 대전전위의 감소는 작은 반면 노광전위는 증가하였다.
- <83> 따라서, 비페닐플루오렌기를 함유한 폴리에스테르 공중합체 O-PET4-50가 전하수송층에 포함된 유기감광체는, 비페닐플루오렌기를 함유한 폴리에스테르 공중합체가 전하수송층에 포함되지 않은 유기감광체와 비교할 때, 전기적 성질 면에서 큰 차이를 보이지 않으면서도 접착력이 우수함을 알 수 있다.
- <84> 한편, 비교예 2에서와 같이 비페닐플루오렌기를 함유하지 않은 폴리에스테르 공중합체를 사용한 경우에는 접착력은 우수하였으나, 노광전위가 상당히 증가한 것을 알 수 있다. 따라서 비페닐플루오렌기를 함유하지 않은 폴리에스테르 공중합체를 사용한 경우에는 우수한 접착력에도 불구하고 유기감광체로서 사용되기에는 부적합하다.

【발명의 효과】

- <85> 본 발명의 이층구조 정대전형 유기감광체에서는, 전하수송층의 결합수지로서 폴리 카보네이트계 제 1 결합수지 외에 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합제수지를 추가적으로 사용함으로써, 전도 성지지체에 대한 전하수송층의 부착력이 강화되고 전하수송층 자체의 기계적 강도가 증

가될 뿐만아니라 습식현상제에 포함된 탄화수소계 용매에 의하여 전하수송층이 침식되는 것을 방지할 수 있게 된다.

<86> 전하수송층의 전도성지지체에 대한 부착력이 강화되었으므로, 본 발명의 유기감광체를 제조함에 있어, 전도성지지체 표면의 아노다이징 처리가 불필요하며, 또한 전도성지지체와 전하수송층 사이에 별도의 접착층을 사용할 필요가 없다.

<87> 또한, 본 발명의 정대전형 유기감광체는 습식현상제에 대한 내성이 강화되었으므로, 습식현상법에 적용가능한 유기감광체를 제공할 수 있게 되었다.

【특허청구범위】

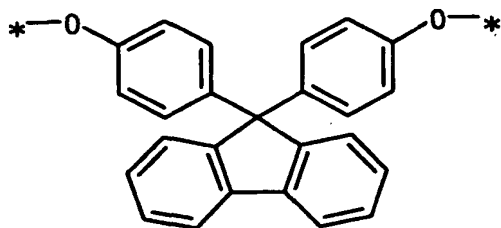
【청구항 1】

전도성 지지체;

상기 전도성지지체 표면에 형성되며, 정공을 수송할 수 있는 전하수송물질, 폴리 카보네이트계 제 1 결합제수지 및 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합제수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 전하수송층; 및

상기 전하수송층 표면에 형성된 전하발생층을 포함하는 전자사진용 이층구조 정대전형 유기감광체.

< 화학식 1 >

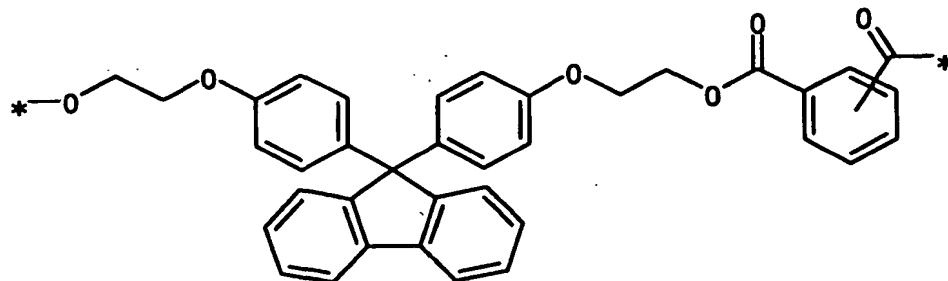


상기식중, 방향환상의 수소원자는 비치환되거나 또는 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기 및 탄소수 5 내지 8의 사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 그룹으로 치환된다.

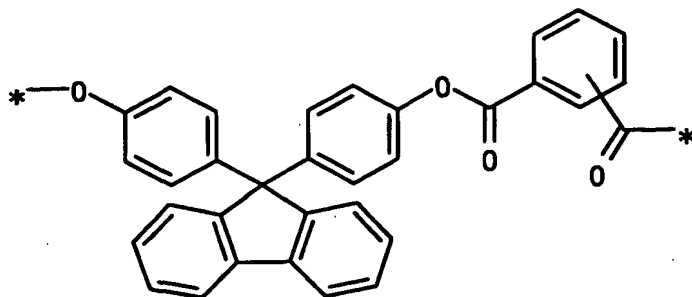
【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합제수지는, 화학식 2, 3 및 4로 표시되는 반복단위의 2종 이상을 포함하는 공중합체인 것을 특징으로 하는 유기감광체.

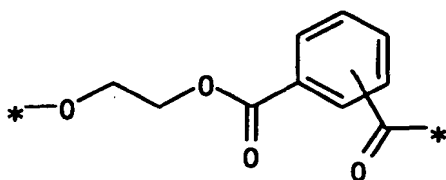
< 화학식 2 >



< 화학식 3 >



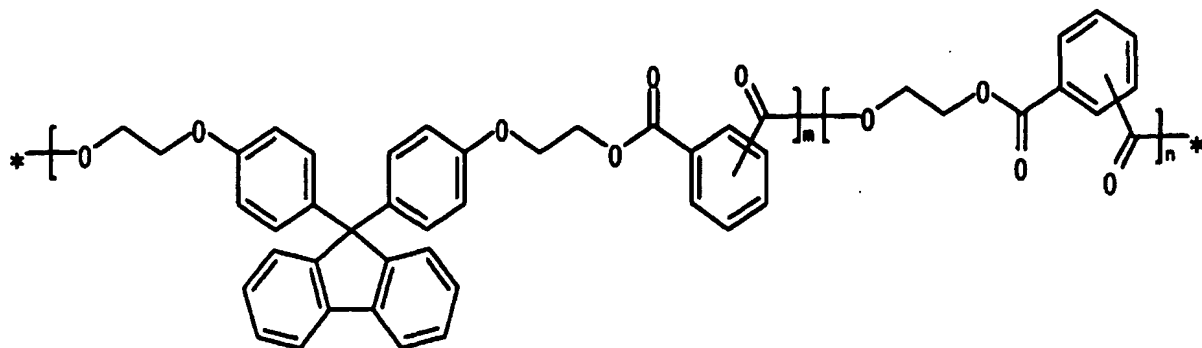
< 화학식 4 >



【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합제수지는, 화학식 5로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기감광체.

< 화학식 5 >



상기식중 m과 n은 서로에 관계없이 10 내지 1000의 정수이다.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 그룹을 포함하는 폴리에스테르 공중합체로 이루어진 제 2 결합제수지는, 20,000 내지 200,000 범위의 평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 유기감광체.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 전하수송층의 제 1 및 제 2 결합제수지의 총합량 중 제 2 결합제수지의 함량은 1 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 유기감광체.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 상기 정공을 수송할 수 있는 전하수송물질은 히드라존계 물질인 것을 특징으로 하는 유기감광체.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 상기 유기감광체는 상기 전하발생층 표면에 형성된 오버코트층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기감광체.

【청구항 8】

습식현상제 및 전자사진용 유기감광체를 직접적으로 접촉시키는 전자사진적 화상 형성 방법에 있어서,

상기 유기감광체는 제 1 항 내지 제 7 항 중의 어느 한 항에 따른 유기감광체인 것을 특징으로 하는 전자사진적 화상 형성 방법.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서, 상기 습식현상제는 지방족 탄화수소계 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자사진적 화상 형성 방법.